

水中甲基汞檢測方法—蒸餾／液相乙基化／吹氣捕捉／冷蒸氣 原子螢光光譜法

中華民國 106 年 12 月 19 日環署授檢字第 1060011251 號公告
自中華民國 107 年 4 月 15 日生效
NIEA W540.51B

一、方法概要

水樣中甲基汞經蒸餾，調整 pH 值後，置於密閉的反應瓶中，與液態之四乙基硼化鈉（Sodium tetraethyl borate, NaBEt_4 ）進行乙基化反應，產生之氣體由惰性氣體送至 Tenax 或 Carbotrap 吸收管柱捕捉，後再熱脫附至等溫氣相層析儀，熱裂解成零價汞（ Hg^0 ）蒸氣，由冷蒸氣原子螢光光譜儀（Cold-vapor atomic fluorescence spectrometer, CVAFS）進行定量分析。

二、適用範圍

本方法適用於飲用水、飲用水水源、地面水體、放流水、地下水及廢（污）水中甲基汞之分析，可偵測之濃度範圍為 0.045 至 5.00 ng/L。

三、干擾

- （一）水樣蒸餾時，鹽酸濃度會影響乙基化反應；鹽酸濃度太低無法將甲基汞全量蒸出；濃度太高則會造成鹽酸煙霧與甲基汞共同被蒸出。
- （二）硝酸在蒸餾階段時會造成甲基汞部份分解，故樣品不能添加硝酸保存。
- （三）水樣中高濃度無機汞會造成正干擾。在自然界水樣中約含有 0.01% 至 0.05% 無機汞在蒸餾過程中會被水中有機物質甲基化。高濃度無機汞污染之水樣會明顯的影響到甲基汞的分析結果，故含高濃度二價汞（ Hg^{2+} ）的樣品，可應用萃取法替代蒸餾法處理水樣。

四、設備與材料

本節所述之設備及材料，其儀器裝置及產品規格僅為實例解說之目的。若能達到相同效能，各實驗室亦可使用本節所建議之外的儀器設備或是清洗方式。各管徑體積及相對流率可視實際需要做調整。組裝之管材（除蠕動泵使用 Tygon 管外）應使用惰性材質，如含氟聚合物或同級品。

下列設備中，冷蒸氣原子螢光光譜儀，吹氣系統，等溫氣相層析（Isothermal GC），及蒸餾單元（Distillation unit）等，可由實驗室自行組裝或購買成品使用。

(一) 採樣瓶

1. 採樣瓶必須用含氟的聚合物（如：PTFE、PFA 或 FLPE 等）或是玻璃材質，並附含氟聚合物之瓶蓋（註1）。

2. 清洗

(1) 新購之採樣瓶必須先以 4 M 鹽酸浸泡加熱至 65 至 75°C，至少 48 小時後，將瓶子冷卻並用試劑水淋洗 3 次，最後以 1% (v/v) 稀鹽酸裝滿。將這些瓶子蓋緊後放入乾淨的烘箱中以 60 至 70°C 加熱隔夜，待冷卻後再用試劑水淋洗至少 3 次，最後以 0.4% (v/v) 稀鹽酸裝滿，靜置於無汞環境中直到瓶身表面乾燥。將瓶蓋旋緊後置於雙層的 PE 夾鏈袋中備用。清洗過之樣品瓶必須依九、(六) 節分析採樣瓶空白。

(2) 使用過的瓶子若沒有含高濃度的汞（大於 100 ng/L），則可以依上述程序清洗，但 4 M 鹽酸只需泡 6 至 12 小時

(3) 亦可購買已清洗過附證明之採樣瓶。每批採樣瓶必須抽 5%，依九、(六) 節分析採樣瓶空白。若空白值超出標準，則該批採樣瓶必須重新清洗。

(二) 過濾設備：包括塑膠、玻璃或鐵氟龍固定座及濾膜。濾膜孔徑為 0.45 μm （供分析溶解性水樣過濾之用）。

(三) 採樣瓶和玻璃容器清洗設備

1. 100 至 200 公升高密度聚乙烯（HDPE）泡酸桶，內裝以試劑水配製之低汞 4 M 鹽酸。

2. 面板浸沒式加熱器：必須整個以含氟聚合物塗佈，500 W，110 V 可控溫在 60 至 70°C（註2）。

3. 水槽：備有快速注入清洗之水槽。

4. 烘箱：不鏽鋼材質，溫度可控溫在 60 至 70°C。

(四) 冷蒸氣原子螢光光譜儀或同類型儀器：設備包含下列各項裝置，組裝架構圖如圖一及圖二。

1. 低壓 4 W 汞蒸氣燈。

2. 遠紫外光石英螢光樣品偵測槽：12 mm \times 12 mm \times 45 mm，具 10 mm 光徑長度（Path length）（NSG Cells 或同等級）。

3. 紫外-可見光光電倍增管（PMT）：使用 253.7 nm 之干涉濾光片以隔絕外界光線（Oriel Corp. 或同等級）。

4. 光度計及光電倍增管電源供應器 (Oriel Corp. 或同等級) , 以轉換光電倍增管輸出訊號。
5. 黑色電鍍鋁之光學基座 : 使螢光槽、光電倍增管與光源維持成一直角 , 並提供入射光與螢光光束的準直 (Collimation) (Frontier Geosciences Inc. 或同等級) 。
6. 流量計 : 具針閥 (Needle valve) 能控制載流氣體流量為 30 至 60 mL/min 。

(五) 吹氣系統

1. 手動批次式吹氣系統 :

- (1) 具針閥之流量計 : 可控制並偵測到達吹氣槽之氣體流速至 350 ± 50 mL/min 。
- (2) 含氟的聚合物材質之接頭配件 : 外徑 6.4 mm 含氟的聚合物材質管和含氟的聚合物接頭或螺紋管接頭連接裝置與管柱 , 外徑 3.2 mm 含氟的聚合物管連接裝置和裝置間會較有彈性 。
- (3) 冷蒸氣氣泡產生器 : (如圖三 a 之氣泡產生器) 200 mL 之硼矽酸鹽玻璃容器 (15 公分高內徑 5 cm) , 頸部磨砂口為 24/40 , 氣體導入管出口處約距瓶底 0.2 cm 。其發泡頭為直的玻璃管 , 末端有多孔性燒結玻璃頭 , 用來產生氣泡 。

2. 自動批次式吹氣系統 (如圖一之裝置) : 吹氣系統 , 或具相同功能之裝置 。

(六) 等溫氣相層析系統 :

1. 冷蒸氣原子螢光光譜儀偵測系統中氣相層析介面 (如圖二裝置) 。
2. 捕捉管 : Tenax 或 Carbotrap[®] 捕捉管 , 長 10 cm \times 外徑 0.65 cm \times 內徑 0.4 cm 之石英管 , 管內填充 3.4 cm 30/45 網目的 Tenax 或 Carbotrap[®] 的石墨碳砂吸收劑 , 末端以玻璃棉塞上 。
 - (1) 管柱使用 6.5 mm 含氟的聚合物材質之接頭配件連接系統 , 當管柱不用時則使用含氟的聚合物材質之塞子封住以避免污染 。
3. 捕捉管加熱裝置 : 鎳鉻線圈 (線規 24 、長度 75 cm) 在電壓為 16 至 20 伏特 , 可加熱到 450 至 500 $^{\circ}$ C 維持 45 秒 , 以脫附捕捉管中之乙基化汞物種 。

4. 碼錶或計時器：可控制加熱及脫附時間，可讀至秒。
5. 等溫氣相層析儀：主要包含兩個部份，一為填充式氣相層析管柱，一為等溫箱。
 - (1) 填充式氣相層析管柱：長 1 m × 外徑 0.635 cm × 內徑 0.4 mm 之硼矽酸玻璃管所製成的層析管柱。管柱繞成直徑 8 cm 的線圈每段長度為 15 cm 長管柱需經矽烷化的處理，並於線圈部份填充酸洗過在 Chromasorb W 上 60/80 mesh、15% 的 OV-3，且需控制惰性氣流在 200°C 的情況下，此規格的管柱需要訂製。
 - (2) 烘箱：包括了外層包覆的 500 瓦特鋁製電熱包，並搭配訂製的含氟的聚合物材質上蓋（外徑 14 cm 且具有 1 cm 的厚度）上蓋附加了不鏽鋼螺絲釘，於上方有個三角形圖樣，包含了三個螺紋孔洞（0.635 cm 的母接頭），孔洞的間隔正好符合氣相層析儀管柱的兩根 15 cm 延伸玻璃管的間隔。
 - (3) 含氟的聚合物材質之接頭配件：螢光聚合物的配件，底部有 0.63 cm 公的螺紋接頭；頂部有 0.635 cm 的壓合接頭，可旋入螺紋孔洞。藉由通過延伸的玻璃管兩端的含氟的聚合物材質配件使得氣相層析儀管柱得以固定於恆溫槽中，以致於延伸的玻璃管會突出頂部約 3 cm，並用壓縮配件鎖緊。含氟的聚合物材質上蓋支撐氣相層析儀管柱並旋入恆溫槽頂端。
 - (4) 熱電偶溫度控制器：溫度可控制在 $110 \pm 2^\circ\text{C}$ 。於恆溫槽內插入控制器，並將熱電偶探針插入於上蓋的第三個螢光聚合物配件的位置，如此一來感測器的位置就會靠近氣相層析儀線圈的中央。
6. 裂解管柱：連接於氣相層析儀加熱器及冷蒸氣原子螢光光譜儀，高溫裂解將有機汞成為元素汞。
 - (1) 管柱：長 20 cm 石英管，中間填充 10 cm 之石英棉。
 - (2) 管柱溫度控制：可加熱至約 700°C，由 1 m 長 22 號鎳鉻線圈緊緊環繞包裹著管柱，由 0 至 120 伏特電能自動轉換成熱能達所須之溫度。
- (七) 記錄器：與冷蒸氣原子螢光光譜儀相容之多範圍可變速之記錄器，或是其它相容之資料收集裝置。
- (八) 蒸餾單元：（如圖四）

1. 隔離加熱箱：每一個加熱單元，使用耐火材質隔熱，外圍為硬殼可保持溫度為 120 至 125°C。
2. 每一個加熱元件（寬 10 cm × 長 20 cm × 高 15 cm）鑽 5 個直徑 31 mm 之深 120 mm。直徑為 0.95 cm 的鑽孔，其長度為加熱元件的 90%，垂直於蒸餾管洞以容納圓柱型加熱單元。直徑為 2mm 的孔與加熱元件平行鑽孔，並在其上方 2 cm 處，以放置溫度偵測器。
3. 圓柱型加熱元件：每一個加熱元件由直徑 0.95 cm，長 15.24 cm, 750 瓦特之加熱器，以矽膠固定於適當位置。
4. J 型熱電偶偵測器：每一個加熱元件，均需加入並以矽膠固定於適當位置。
5. 數位溫度控制器：連接加熱元件和熱電偶控制溫度。
6. 含氟的聚合物材質之瓶子及蓋子：蒸餾單元所設計使用之 60 mL 含氟的聚合物材質之瓶子及蓋子可用於蒸餾完成樣品儲存時使用
 - (1) 每一個蒸餾單元需要兩個蒸餾瓶：一個為蒸餾瓶另一個為接收瓶，每一個瓶子應在 40 mL 處標記（可由稱重 40 g 水）並將瓶子及瓶蓋標示號碼。
 - (2) 蒸餾瓶請依據採樣瓶之清洗步驟進行清洗。
7. 含氟的聚合物材質之吹氣蓋：蒸餾時以氮氣吹氣用，管子每一吹氣蓋用長約 30 至 40 cm，內徑 0.318 cm 之含氟的聚合物材質之管子，一端插入蓋子的洞內，長度須於蓋緊後可達蒸餾瓶底，管端切一個 45° 角，另一端保留在蓋子外，管端切一直角，蒸餾時插入於接收瓶蓋之另一個孔內，當不用時將此端插入蓋子另一個孔內保持密閉系統及乾淨。
8. 鋁製蒸餾器蓋：加熱元件之蓋，包括與加熱塊（10 cm 寬×20 cm 長）相同截面的 5 cm 高的鋁塊，及 0.5 cm 之外框可完全蓋住加熱元件。蓋內有一排寬 0.5 cm，高 3 cm 狹縫，每一邊可允許蒸餾瓶之管子進與出。（註 3）
9. PE 容器：為寬約 15 cm，長約 25 cm，高約 10 cm 方型容器。當冰浴槽用，可將蒸出液冷凝至接收瓶中。
10. 浮子流量計／針閥：五個針閥／浮子流量計（0 至 300 mL/min）裝配於每一個蒸餾瓶的蒸餾器。這些流量計 5 個可以鑲嵌在一起，所有流量計連在一起可使用一個氣體分歧管供應。

11. 整組蒸餾系統之流量計可以連結在一個架上且易控制流量，下方為蒸餾器，冰浴槽接收蒸出物。

(九) 微量移液管：塑膠材質—氣動式取量範圍為 10 μ L 到 5.0 mL 者。

(十) 天平：能精稱至 0.01 g。

五、試劑

(一) 試劑水：比電阻 ≥ 18 M Ω -cm 不含汞之去離子水。

(二) 低汞含量濃鹽酸或超純濃鹽酸，汞濃度小於 50 pg/mL。

(三) 低汞含量濃硫酸或超純濃硫酸，汞濃度小於 100 pg/mL。

(四) 氯化鉀/L-半胱氨酸溶液 (20% KCl / 0.2% L-Cysteine)：溶解 10 g 氯化鉀及 0.1 g L-半胱氨酸於 50 mL 定量瓶中，以試劑水定量至標線，以 PFA 瓶保存。

(五) 冰醋酸：試藥級。

(六) 檸檬酸緩衝溶液 (Citrate buffer)：溶解 107.9 g 檸檬酸 (Citric acid monohydrate) 及 146.79 g 檸檬酸鈉 (Sodium citrate) 於 1000 mL 定量瓶，先加入 500 mL 試劑水等固體溶解後，再定量至標線，以 PFA 瓶保存。

(七) 硫酸溶液 (9 M)：將 100 mL 超純級濃硫酸緩慢地加入 100 mL 試劑水中，以 250 mL 之 Teflon 或 PFA 瓶保存。

(八) 氫氧化鉀溶液 (2%)：溶解 2.0 g 氫氧化鉀於 100 mL 試劑水中，需保存於冰箱中。

(九) 四乙基硼化鈉 (Sodium tetraethyl borate, NaBEt₄) 溶液 (1.0%)：於抽風櫃中溶解 1.0 g 四乙基硼化鈉於已預冷至 0°C 之 100 mL 的 2% KOH 溶液中，將此溶液倒入於 7.0 mL PFA 瓶中並將蓋子蓋緊，置於冰箱冷凍庫中，使用前再取出溶化。此試劑溶化後只能保存 3 小時，未溶化可保存 1 個月。若顏色變黃則不得使用。(註 4)

(十) 甲基汞儲備溶液 (1.0 μ g/mL)：使用市售經確認之氯化甲基汞 (CH₃HgCl) 標準溶液或氫氧化甲基汞 (CH₃HgOH) 標準溶液。

(十一) 甲基汞標準工作溶液 A：以試劑水續列稀釋甲基汞儲備溶液製備成 1.0 ng/mL 之標準溶液。此標準溶液若含有 0.5% 冰醋酸及 0.2% (v/v) 鹽酸溶液，且保存於 PFA 瓶中，則可保存 1 個月。

(十二) 甲基汞標準工作溶液 B：以試劑水續列稀釋甲基汞儲備溶液或甲基汞標準工作溶液 A 製備成 0.1 ng/mL 之標準溶液。此標準

溶液須當天配製。

(十三) 起始精密度與回收率 (Initial precision and recovery, IPR) 溶液：以試劑水連續稀釋甲基汞標準工作溶液 B 製備成 0.5 ng/L 之標準溶液。此標準溶液須當天配製。

(十四) 氬氣：純度 99.995% 以上，需另外再以金汞齊管淨化去除汞。

(十五) 氬氣：純度 99.999% 以上，需另外再以金汞齊管淨化去除汞。

六、採樣與保存

(一) 採樣瓶之材質為含氟聚合物為主，且於使用前應預先洗淨，採樣瓶可裝滿稀鹽酸（如：0.4%）、試劑水或是空瓶，並蓋緊瓶蓋，置於雙層 PE 夾鏈袋中攜至採樣現場，以防止大氣中的汞擴散至瓶中。

(二) 保存：採樣時可於 1 L 樣品中添加 4 mL 12 M 低汞鹽酸，高鹽度樣品（氯離子濃度大於 500 ppm），則於 1 L 樣品中添加 2 mL 9 M 超純硫酸溶液保存。加酸冷藏之樣品可保存 6 個月。

1. 樣品分析前樣品容器必須貯藏於乾淨的 PE 袋中。

2. 若用含氟聚合物材質之採樣瓶，並將樣品充滿採樣瓶且將瓶蓋旋緊，保存於 $4 \pm 2^\circ\text{C}$ ，則樣品可以於採樣後 48 小時內送回實驗室加酸冷藏保存。

3. 若分析水樣之甲基汞可回收總量，採樣後水樣不經過濾加酸後保存；對於溶解量之水樣分析，則需於採樣後，先經 $0.45\ \mu\text{m}$ 孔徑的濾膜過濾加酸保存之。

七、步驟

(一) 樣品蒸餾

1. 精取 50.0 mL 或適量已充分混合酸化之水樣於蒸餾瓶中。

2. 分別加入 0.2 mL 之 20% KCl/0.2% L-Cysteine 溶液及 0.5 mL 9 M H_2SO_4 。

3. 每一樣品另外再準備一個接收瓶，並加入 15 mL 試劑水。

4. 蒸餾器之 N_2 氣體流量為 $60 \pm 20\ \text{mL/min}$ ；加熱控制器溫度為 $125 \pm 3^\circ\text{C}$ 。

5. 將蒸餾瓶放入對應之蒸餾器中，將接收瓶放入冰浴槽中，蓋緊樣品瓶蓋、連接氣體管線及接收瓶管線，所有樣品連接完成後，將蒸餾器之蓋子蓋妥。

6. 當接收瓶之蒸出液到達 50 mL 標線時，用 pH 試紙測試 pH 值，若蒸餾液之 pH 值小於 3.5，則必須增加緩衝溶液使用量，使 pH 值大於 3.5。
7. 完成蒸餾之樣品，必須儲存於室溫黑暗處，且必須於 48 小時內完成上機分析。
8. 蒸餾用之蒸餾瓶及接收瓶必須用鹼性洗劑清洗，後再用試劑水清洗，使用前必須酸洗，將瓶子與管子用 10% 鹽酸充滿並放置於 65°C 烘箱隔夜。

(二) 檢量線製作

1. 先製備 4 個乙基化空白，再精取適當量之甲基汞標準工作溶液，由高濃度至低濃度序列稀釋成至少五組不同濃度溶液（不含空白），配製於試劑水中。檢量線濃度範圍視樣品濃度而定。檢量線製備完成後，繼續依七（三）之步驟進行處理。
2. 將各檢量線標準溶液測得的訊號（ R_s ）減去平均之乙基化空白之訊號（ \bar{R}_{EB} ）後與各檢量線標準溶液配製濃度（ C_s ）的比值稱為校正因子（Calibration factor, CF），其公式如下：

$$CF = \frac{R_s - \bar{R}_{EB}}{C_s}$$

3. 計算平均校正因子（ \bar{CF} ），再計算校正因子之標準偏差 CF（SD），及校正因子之相對標準偏差（RSD）其（ $RSD = 100 \times SD / \bar{CF}$ ）。若校正因子之相對標準偏差小於 15%，則可假設檢量線為通過原點之直線，而以平均校正因子作定量分析。
4. 低濃度（檢量線第 1 及第 2 點）之淨濃度（扣除乙基化空白）回收百分率必須在 65 至 135% 範圍內，才可進行樣品分析樣品。
5. 檢量線製作完成應即以第二來源標準品配製接近檢量線中點濃度之標準品確認，其相對誤差值應在 $\pm 20\%$ 以內。

(三) 乙基化及吹氣捕捉

1. 批次式吹氣系統

- (1) 於吹氣裝置接一新處理完的（註 5）Tenax 或 Carbotrap® 捕捉管柱（樣品捕捉管），將接收瓶之樣品，倒入各反應瓶中，加入 0.4 mL 之檸檬酸緩衝溶液，再加入 0.04 mL 之 1% 四乙基硼化鈉溶液，蓋緊反應瓶及吹氣蓋，輕輕的搖動使混合均勻。

- (2) 樣品在反應瓶中反應 17 分鐘。此時樣品中之甲基汞反應轉變成氣態的甲基乙基汞。
- (3) 接上吹氣裝置，以流量 200 ± 20 mL/min 氮氣吹氣 17 分鐘。將甲基乙基汞蒸氣攜帶至 Tenax 或 Carbotrap® 捕捉管。
- (4) 將捕捉管柱於反應瓶中移除，並連接在氮氣管線上，流量同上步驟，吹氣 5 分鐘（將管柱中之水氣吹乾）。
- (5) 此時管柱可上機分析。管柱必須在 6 小時內分析完成。

註：注意管柱連接方向請參考（圖三）。

2. 全自動式吹氣系統

- (1) 將蒸餾完成之樣品移入樣品瓶中，加入適量之緩衝溶液及四乙基硼化鈉，將樣品瓶以試劑水充滿，將氣泡去除後，蓋上瓶蓋並檢查是否有氣泡，置於自動取樣器中。
- (2) 依據儀器操作說明上機分析。

（四）熱脫附

1. 批次式吹氣系統

- (1) 關閉 GC 上的氫氣氣流活塞 30 秒，使系統卸除壓力，並將先前分析之捕捉管從 GC 上移除。
- (2) 將樣品捕捉管由吹氣系統中取下，繼架於鎳鉻線圈中，並將之連接於分析系統中無汞的氫氣氣流及 GC 管柱之間，如圖二所示。
- (3) 打開氫氣氣流活塞並讓氣體先流 30 秒到加熱管，打開 GC 裂解管之加熱溫度控制開關，並確認裂解線圈是紅熱的（約 700°C ）。
- (4) 將纏繞於樣品捕捉管上的線圈加熱 45 秒，使捕捉管管柱中的乙基化汞物種熱脫附到 GC 管柱。
- (5) 打開圖形紀錄器或數據擷取系統開始收集數據。
- (6) 三個波峰將出現於分析中。第一個波峰（約 1 分鐘）是汞元素 (Hg^0)，第二個波峰（約 2.5 分鐘）是甲基乙基汞，第三個波峰（約 4 分鐘）是二乙基汞是 (Hg^{2+}) 乙基化的產物，必須等到第三個波峰回復到基線後最少 1 分鐘分析才算完成。

(7) 取下樣品捕捉管並重複步驟 (四) 1. (1) 分析下一個樣品。

2. 全自動式吹氣系統：

當系統背景穩定後，即可依儀器所設定之條件進行捕捉、熱脫附之程序，分析甲基汞含量。

八、結果處理

依下式計算樣品濃度

$$(一) \quad [CH_3Hg]_{net} = [CH_3Hg]_{sample} - [CH_3Hg]_{MB}$$

$[CH_3Hg]_{net}$ = 樣品中甲基汞淨濃度 (ng/L)

$[CH_3Hg]_{sample}$ = 樣品中甲基汞濃度 (扣除乙基化空白) 由方程式 2 所計算出之濃度 (ng/L)

$[CH_3Hg]_{MB}$ = 方法空白中甲基汞濃度由方程式 3 所計算出之濃度 (ng/L)

$$(二) \quad [CH_3Hg]_{sample} \text{ (ng/L)} = \frac{R_s - R_{EB}}{\overline{CF} \times V} \dots \dots (2)$$

R_s = 樣品之訊號值

R_{EB} = 乙基化空白之平均訊號值

\overline{CF} = 檢量線平均校正因子

V = 樣品體積 (L)

$$(三) \quad [CH_3Hg]_{MB} \text{ (ng/L)} = \frac{R_{MB} - R_{EB}}{\overline{CF} \times V_{MB}} \dots \dots (3)$$

R_{MB} = 方法空白之平均訊號值

R_{EB} = 乙基化空白之平均訊號值

\overline{CF} = 檢量線平均校正因子

V_{MB} = 方法空白之體積 (L)

九、品質管制

(一) 起始精密度與回收率

實驗室在建立水中甲基汞之分析技術及能力並產生可接受精密度與回收率數據時，檢驗員須執行四重複之起始精密度與回收率溶液 (0.5 ng/L) 分析，並計算所得之平均回收率及回收率之相對標準偏差 (RSD)。其平均回收率應在 80 至 120% 範圍內，相對標準偏差應在 20% 以內。

1. 若起始精密度與回收率皆符合品管規範，則可開始進行空白及實際樣品分析。
2. 若四重複分析之起始精密度與回收率超出品管規範，則須執行修正動作解決問題後，再重複此測試步驟。
3. 實驗室只需於建立水中汞之分析技術及能力時執行本規範，對於同一檢驗員之例行性檢測並不需要每次執行。

(二) 檢量線：每次執行樣品分析前應重新製作檢量線。

(三) 檢量線查核：每 10 個樣品或每 12 小時分析結束時，應執行 1 次檢量線查核，以檢量線中間濃度附近的標準溶液進行，其相對誤差值應在 $\pm 20\%$ 以內。

(四) 空白樣品分析：

1. 乙基化空白分析：在反應瓶中加入 50 mL 試劑水及 0.4 mL 檸檬酸緩衝溶液及 0.04 mL 及 1% 四乙基硼化鈉溶液。每一條檢量線必須分析四個乙基化空白，高濃度樣品分析後及每批次或每 10 個樣品，應執行乙基化空白樣品分析，以查核是否受到污染。其分析值必須小於 2 pg。（若大於 2 pg 則須重新分析）。
2. 方法空白分析：即蒸餾空白，將 50 mL 0.4% HCl 之試劑水當成樣品蒸餾。每批次分析至少執行 3 個方法空白樣品分析，其平均分析值應小於 0.045 ng/L。

(五) 採樣瓶空白分析：將採樣瓶裝滿 0.4% HCl 溶液，於室溫下靜置至少 24 小時（儘量與實際樣品靜置時間相同），繼依七、（一）節之步驟進行分析。每批次清洗完或是新購採樣瓶必須抽 5% 做採樣瓶空白分析，分析值應小於 0.045 ng/L。若採樣瓶空白分析值超出此規範，則必須找出問題所在（修正清洗程序或是更換清洗溶液），然後重新清洗該批次採樣瓶。

(六) 重複樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行一次重複樣品分析，其相對差異百分比應在 35% 以內。

(七) 查核樣品分析：每批次或每 20 個樣品至少執行一次查核樣品分析。其回收率應在 67 至 133% 範圍內。

(八) 添加樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行一次添加標準品分析，其回收率應在 65 至 135% 範圍內。

十、精密度與準確度

單一實驗室對本方法之精密度與準確度檢測，分別進行查核樣品分析、認證參考物質分析及、河川水添加分析，結果如下：

- (一) 查核樣品分析所得之回收率 75.6 至 104.7%，相對標準偏差 8.44% (n=15)。
- (二) 參考標準樣品 (CRM) 因目前並無針對水質甲基汞之 CRM 可應用，故採用市售之魚體之 CRM 分析 (詳見表一)。
- (三) 河川水添加分析、試劑水查核樣品分析所得之精密度與準確度 (詳見表二)。

十一、參考資料

- (一) U.S. Environmental Protection Agency, Methyl Mercury in Water by Distillation, Aqueous Ethylation, Purge and Trap, and Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry. Method 1630, 2001.
- (二) U.S. Environmental Protection Agency, Sampling Ambient Water for Trace Metals at EPA Water Quality Criteria Levels. Method 1669, 1996.
- (三) BRL Procedure for EPA Method 1630, 2005, SOP-BR-0011.
- (四) 行政院環保署環境檢驗所，水質檢測方法，水中汞檢測方法—氧化／吹氣捕捉／冷蒸氣原子螢光光譜法 NIEA W331.50B，中華民國 97 年。
- (五) 行政院環保署環境檢驗所，環境調查研究年報第十五期。

註 1：PTFE：Polytetrafluoroethylene，PFA：Perfluoroalkoxy，FLPE：Fluorinated high-density polyethylene。

註 2：使用加熱器時必須將溫度控制在 60 至 70°C 不使其沸騰，加熱板必須保持垂直，完全沒入溶液中並且跟容器壁保持距離，以避免容器熔化或燃燒。

註 3：為避免冷凝及回流到樣品蒸餾瓶內，加熱單元頂端鋁蓋，須完全覆蓋蒸餾瓶。

註 4：四乙基硼化鈉為劇毒物，會釋放出有毒氣體三乙基硼(Triethylboron)且會有自燃的危險。取用此試劑時，開關要越快越好，瓶蓋須蓋緊。須於抽氣櫃內將廢液及空瓶，置於 1 N 鹽酸之大燒杯杯內，三乙基硼最後會氧化成無毒的硼酸，逸散至空氣中，燒杯中鹽酸可沸騰減量至 1/2 量，後依一般重金屬廢液處理原則處理。

註 5：捕捉管柱每次使用前，必須空燒 30 秒後方可使用。

註 6：本檢測方法產生之廢液，依一般重金屬廢液處理原則處理。

註 7：汞及其化合物具有高度的毒性，會經由吸入、吞食及皮膚接觸吸收進

入體內，故實驗室人員在取用含有汞之標準品時，須配戴口罩及手套，並於抽氣櫃中作業。

表一 參考標準樣品測定之準確度與精密度

參考標準樣品	確認值 (mg/kg)	實測值 (mg/kg)	準確度 (%)	精密度 RSD (%)	測定 次數
NRC-DORM-2* ¹	4.47±0.32	4.25±0.79	95.0±18	8.84	12
NRC-DOLT-1* ²	0.08±0.011	0.07±0.012	92.9±15	7.65	4
NRC-DOLT-3* ²	1.59±0.12	1.48±0.39	92.9±25	12.27	4

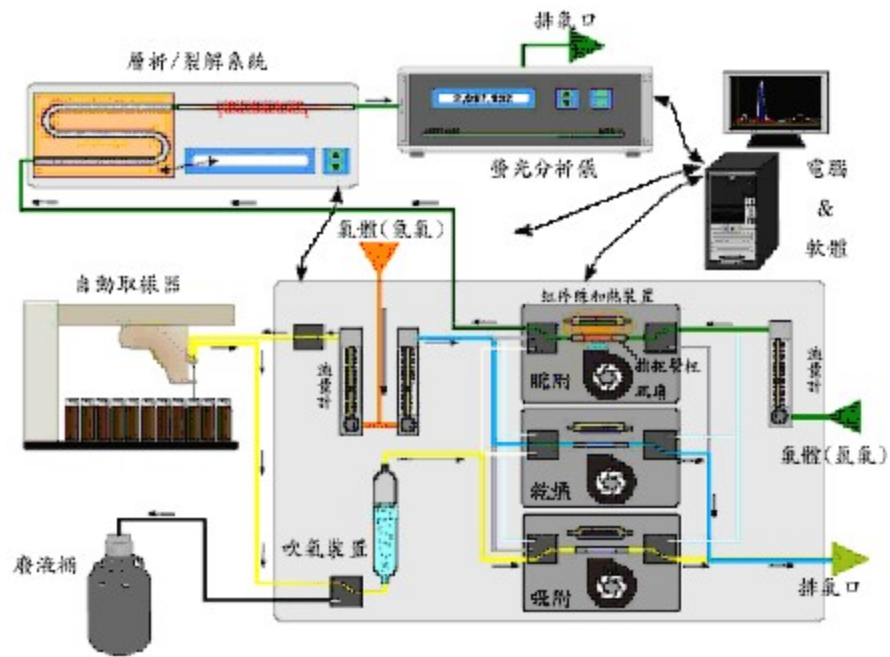
*1 : Dogfish Muscle Certified Reference Materials for Trace Metals, Institute for National Measurement Standards, National Research Council of Canada

*2 : Dogfish Liver Certified Reference Materials for Trace Metals, Institute for National Measurement Standards, National Research Council of Canada

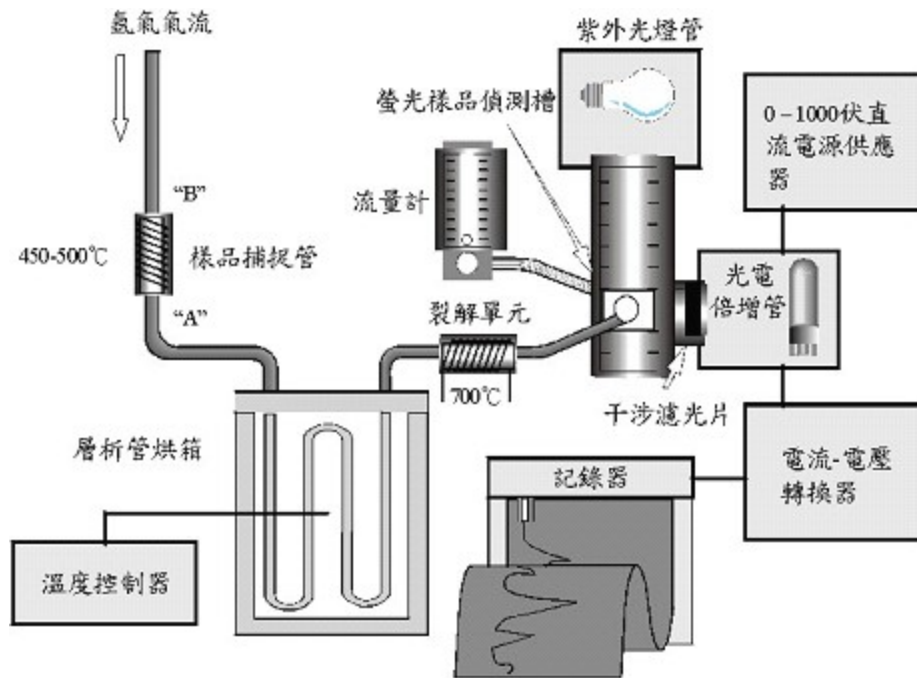
表二 河川水添加分析、試劑水查核樣品分析所得之精密度與準確度

樣品基質	添加濃度 (ng/L)	平均回收率 (%)	標準偏差 (%)	分析次數
河川水	1.00	87.6	8.6	15
試劑水	0.50	95.5	4.6	8
試劑水	0.02	93.7	12.5	8

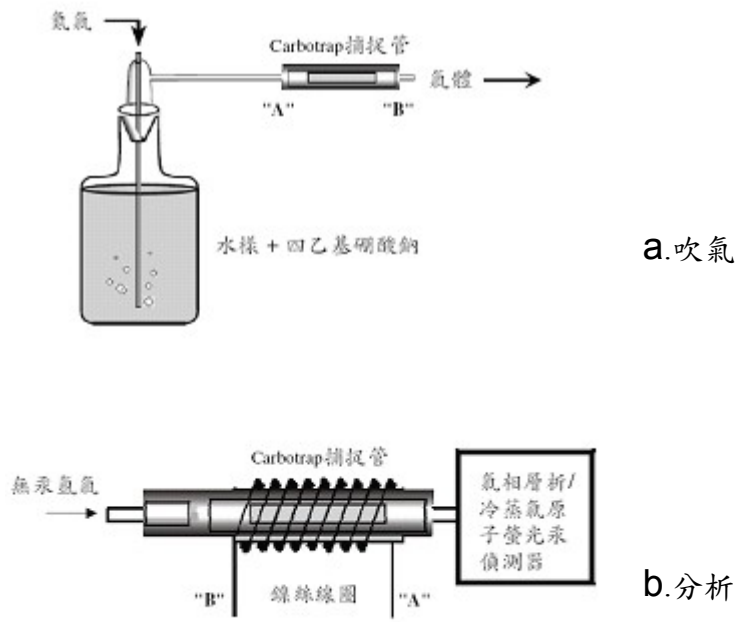
*資料來源：行政院環境保護署環境檢驗所



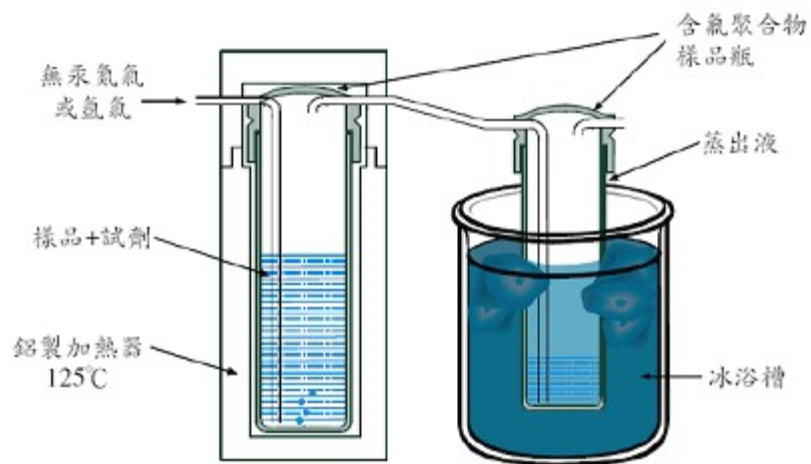
圖一 動式取樣批次式冷蒸氣原子螢光光譜儀系統



圖二 等溫氣相層析儀及裂解界面示意圖



圖三 吹氣系統示意圖



圖四 蒸餾系統示意圖